

7

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-127840

(43)Date of publication of application : 10.06.1987

(51)Int.Cl.

G03C 1/71

(21)Application number : 60-267395

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 29.11.1985

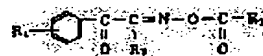
(72)Inventor : YOKOTA KANICHI
KODERA HIDEAKI
SUGA NOBUHIKO

(54) PHOTSENSITIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a heat-resistant photosensitive composition high in photosensitivity even in the case of using a thick film by incorporating a polymer having specified repeating units, a specified oxim compound, and a specified aromatic secondary or tertiary amine compound.

CONSTITUTION: The photosensitive composition contains one of the polymers having repeating units represented by formula (I), the oxim compound represented by formula (II), and the aromatic secondary or tertiary amine compound having said amino group directly combined to the aromatic ring but having not a ketone group represented by formula (III) directly linked to said ring. In formulae (I) and (II), X is a (2+n)-valent cyclic carbon group or the like; Y is a (2+m)-valent cyclic carbon group or the like; Z is a group represented by formula (IV); R* is a group having a C=C bond; W is a group capable of reacting with the carbonyl group by heat treatment and forming a ring; n is 1 or 2; m is 0, 1, or 2; COOR* and Z are located in an ortho or peri position to each other. R1 is H or the like; R2 is 1W8C alkyl or the like; and R3 is 1W6C alkyl or the like.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭62-127840

⑮ Int. Cl.⁴

G 03 C 1/71

識別記号

庁内整理番号

8205-2H

⑭ 公開 昭和62年(1987)6月10日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全13頁)

⑬ 発明の名称 感光性組成物

⑰ 特 願 昭60-267395

⑱ 出 願 昭60(1985)11月29日

⑲ 発 明 者 横 田 完 一 富士市鯨島2番地の1 旭化成工業株式会社内
⑲ 発 明 者 小 寺 秀 章 富士市鯨島2番地の1 旭化成工業株式会社内
⑲ 発 明 者 菅 伸 彦 富士市鯨島2番地の1 旭化成工業株式会社内
⑲ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
⑲ 代 理 人 弁理士 星 野 透

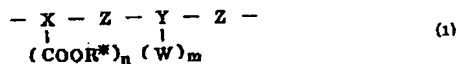
明 細 書

1. 発明の名称

感光性組成物

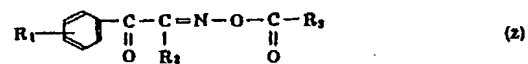
2. 特許請求の範囲

(1) (i) 一般式 (1)



(式中のXは(2+n)個の炭素環式基又は複素環式基、Yは(2+m)個の炭素環式基又は複素環式基、Zは $-\text{C}-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}-\text{C}-\text{NH}-$ 又は $-\text{O}-\text{C}-\text{NH}-$ 、 R^* は炭素-炭素二重結合を有する基、Wは熱処理により、 $-\text{COOR}^*$ のカルボニル基と反応して環を形成しうる基、nは1又は2、mは0、1又は2であり、かつ COOR^* とZは互いにオルト位又はベリ位の関係にある)

で示される繰返し単位を有する重合体、及び、
(ii) 一般式(2)で示されるオキシム化合物



(式中の R_1 は、水素原子、又は炭素数1ないし6のアルキル基、 R_2 は、炭素数1ないし8のアルキル基、炭素数6ないし10のシクロアルキル基、炭素数6ないし10の芳香族炭化水素、 R_3 は、炭素数1ないし6のアルキル基、炭素数1ないし6のアルコキシ基、又は炭素数6ないし10の芳香族炭化水素)

及び

(i) 第二級アミノ基又は第三級アミノ基が結合している芳香族に直接ケトン性の $>\text{C}=\text{O}$ が結合していない芳香族第二級又は第三級アミン化合物を含有して成る感光性組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は新規な感光性組成物、さらに詳しくいえば、加熱処理により耐熱性高分子化合物に変換しうる感光性組成物に関するものである。

従来、ポリイミドに代表される耐熱性高分子化

化合物は、その耐熱性や電気特性などを生かして、例えば電気、自動車、航空機、宇宙、原子力などの分野で、構造部材、プリント基板材料、耐熱絶縁材料などに広く用いられている。

一方、感光性高分子化合物は、塗料や印刷版などの用途に広く用いられており、特に最近ではそのリソグラフィ特性を生かして、プリント回路作成用レジスト、金属板エッチング用レジスト、半導体素子作成用レジストなどの微細加工用材料として、目覚ましい進歩がみられることは周知のところである。

近年、この耐熱性と感光性という2種の有用な機能を含わせもつ高分子材料について、特に電子材料や光学材料用として積極的に開発がなされており、例えばバックシレーション膜、 α 線遮へい膜、ジャンクションコート膜などの表面保護膜や多層配線用の層間絶縁膜のような半導体素子用絶縁膜あるいは液晶表示素子用配向膜、薄膜磁気ヘッド用絶縁膜などの用途が検討されている〔例えば、「機能材料」、7月号第9～19ページ(1983

号公報)〕。しかしながら、この組成物は若干光感度が向上しているものの、まだ十分であるとはいえない。

一方、ポリアミド環と二重結合などの活性官能基を有するアミン化合物との混合物を主成分とする感光性組成物が提案されている(特開昭57-168942号公報、特開昭54-145794号公報、特開昭59-160140号公報)。

しかしながら、このものはその溶液の粘度が極めて高いために、より低濃度の溶液で取扱い必要があり、半導体素子表面の製膜に汎用されているスピンコーターなどを用いた場合、厚膜を形成することが困難であつた。又、これらはイオン結合型であるために、塗布乾燥後放置すると、数度によりクラックを生じやすいという問題点があつた。

これら先行技術に開示されている組成物の使用方法については、いずれも溶液として基体上に塗布し、乾燥後、フォトマスクを通して紫外線などの活性光線を照射したのち、適当な現像溶媒で未露光部分を溶解除去して画像を形成し、次いで高濃

年)及び、「フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Photographic Science and Engineering)」第303～309ページ(1979年)参照)。

〔従来の技術〕

従来、耐熱性感光性組成物としては、例えばポリイミドの前駆体であるポリアミド環のエステル側鎖に二重結合などの活性官能基を導入したポリマーに、光増感剤や共重合性モノマーを加えた、光照射により架橋構造が形成されうる組成物が知られている(特公昭55-30207号公報、特公昭55-41422号公報)。このものはいわゆる感光性ポリイミドに代表されるリソグラフィ用耐熱性高分子材料の基本的な組成物であるが、光感度が低く、実用に供するには不十分であつた。又、このような欠点を改良した組成物として、前記の側鎖活性官能基にメタクリレート基又はアクリレート基を用い、光開始剤としてp-アセトアミド-フェニルスルホンアジドなどのアジド化合物を加えたものが提案されている(特開昭55-155347

号公報)〕。処理を行なつてイミド環などに閉環し、同時にポリアミド環側鎖や架橋鎖、開始剤などを気化せしめることにより耐熱性のフィルムを形成せしめるプロセスが代表的な形態として用いられる。

〔発明が解決しようとする問題点〕

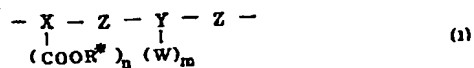
ところで、従来の先行技術においては、いわゆる感光性ポリイミドの膜厚を厚くしていくと、光感度が極端に低下して、硬化に必要な露光時間が長くなるという欠点を有することが見い出された。

本発明者らは、このような事情に鑑み、光感度が高く、特に厚膜で使用する場合には、高い光感度を有する耐熱性感光性組成物を提供すべく鋭意研究を重ねた。

〔問題点を解決するための手段〕

その結果、必須成分として特定の構造を有する重合体、及び特定の構造を有する芳香族第二級又は第三級アミン化合物を含有して成る組成物がその目的に適合しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明は、(1)一般式(1)

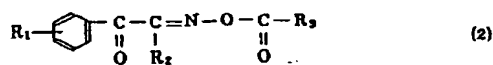


(式中のXは(2+n)個の炭素環式基又は複素環式基、Yは(2+m)個の炭素環式基又は複素環式基、Zは $-\text{C}-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}-\text{C}-\text{NH}-$ 又は $-\text{O}-\text{C}-\text{NH}-$ 、 $\text{R}^{\#}$ は炭素-炭素二重結合を有する

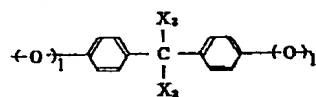
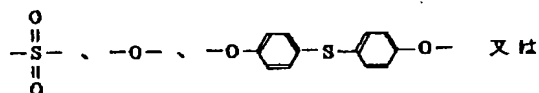
基、Wは熱処理により、 $-\text{COOR}^{\#}$ のカルボニル基と反応して環を形成しうる基、nは1又は2、mは0、1又は2であり、かつ $\text{COOR}^{\#}$ とZは互いにオルト位又はペリ位の関係にある)

で示される繰り返し単位を有する重合体(以下(1)成分と称す)及び

(b)一般式(2)で示されるオキシム化合物



(式中の R_1 は、水素原子、又は炭素数1ないし6のアルキル基、 R_2 は、炭素数1ないし8のアルキル基、炭素数6ないし10のシクロアルキル基、



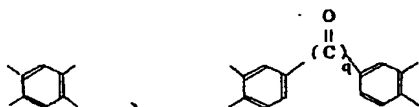
1は0又は1、 X_2 は CH_3 又は CF_3 である)

で示される基などが挙げられる。これらの中で炭素数6~14の芳香族炭化水素基や、 X_1 が $-\text{CH}_2-$

(1は0又は1である)、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $-\text{O}-$ 又

は $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ である一般式(1₁)で示される基が好まし

く、さらに式



(qは0又は1である)

(1₃)

で示されるものが好ましい。

炭素数6ないし10の芳香族炭化水素、 R_3 は、炭素数1ないし6のアルキル基、炭素数1ないし6のアルコキシ基、又は炭素数6ないし10の芳香族炭化水素]及び

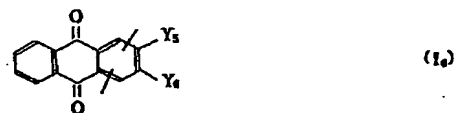
(1)第二級アミノ基又は第三級アミノ基が結合している芳香族に直接ケトン性の $>\text{C}=\text{O}$ が結合していない芳香族第二級又は第三級アミン化合物を必須成分として含有して成る感光性組成物を提供するものである。

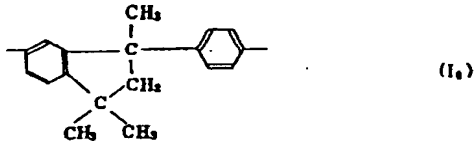
本発明組成物において、(1)成分として用いる重合体は、前記一般式(1)で示される繰り返し単位を有するものであり、式中のXは3又は4個の炭素環式基又は複素環式基であつて、このようなXとしては、例えばベンゼン環や、ナフタレン環、アントラセン環などの縮合多環芳香環、ビリジン、チオフェンなどの複素環式基、及び一般式(1₁)



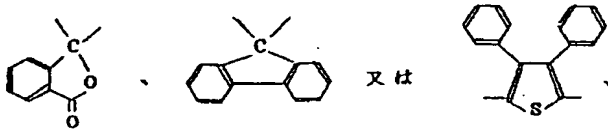
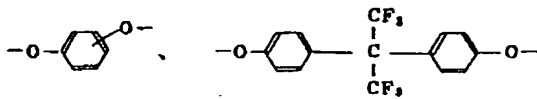
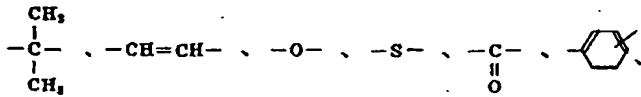
(式中の X_1 は $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{S}-$ 、

前記一般式(1)におけるYは2、3又は4個の炭素環式基又は複素環式基であつて、このようなものとしては、例えばナフタレン、アントラセンなどに由来する炭素数10~18の2個の芳香族炭化水素環、ビリジン、イミダゾールなどに由来する複素環式基及び式



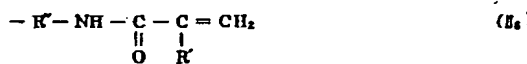
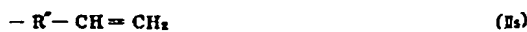
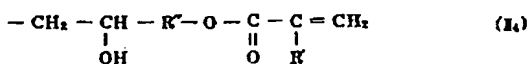
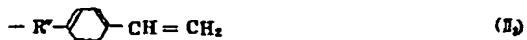
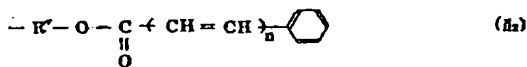


〔式中の Y₁ は H、CH₃、(CH₃)₂CH、OCH₃、COOH、ハロゲン原子又は SO₃H、Y₂ は -(CH₂)_p (ただし、p は 0 又は 1 である)、-SO₂-、



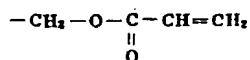
Y₂ 及び Y₃ は H、CH₃、C₂H₅、OCH₃、ハロゲン原子、COOH、SO₃H 又は NO₂、Y₄ 及び Y₅ は H、CN、ハロゲン原子、CH₃、OCH₃、SO₃H 又は OH である〕

さらに、前記一般式 (I) における R^{*} は炭素-炭素二重結合を有する基であつて、このようなものとしては、例えば、



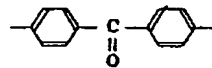
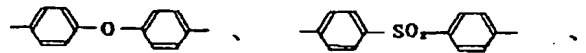
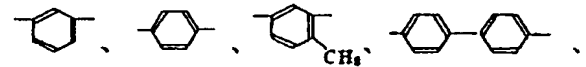
〔式中 R' は、水素原子、又は、メチル基、R^{*} は、炭素数 1 ないし 3 のアルキレン基、n は 1 又は 2〕などが挙げられる。

(I₁) の例としては、



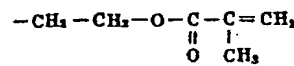
で示される基などが挙げられる。これらの中で炭素数 10 ~ 14 の 2 価の芳香族炭化水素環や、Y₂ が -(CH₂)_p (ただし、p は 0 又は 1)、 $-\overset{\overset{O}{||}}{C}-$ 、

-SO₂-, -O- 又は -S- で、かつ Y₃ 及び Y₄ がともに水素原子である式 (I₃) で示される基が好ましく、さらに式

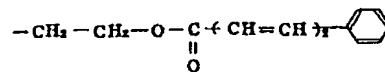
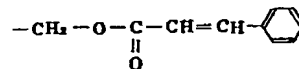


で示される基が好ましい。

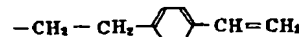
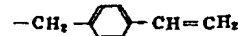
前記一般式 (I) における W は、熱処理により、-COOR^{*} のカルボニル基と反応して環を形成する基であつて、このようなものとしては、特に $-\overset{\overset{O}{||}}{C}-NH_2$ が好適である。又、n としては 2 が好ましい。



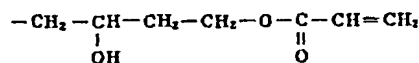
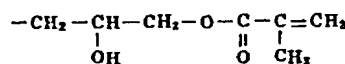
(I₂) の例としては、



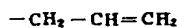
(I₃) の例としては、



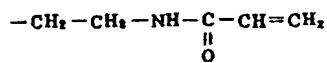
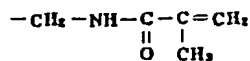
(I₄) の例としては、



(I₅) の例としては、

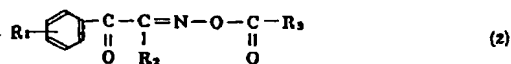


(1₀) の例としては、



等が挙げられる。

本発明組成物において(1)成分として用いるオキシム化合物は、前記一般式(2)で示されるものである。



式中 R₁ は、水素原子、又は、炭素数1ないし6のアルキル基であり、好ましくは、水素原子、メチル基、エチル基などが挙げられる。式中 R₂ は、炭素数1ないし8のアルキル基、炭素数6ないし10のシクロアルキル基、炭素数6ないし10の芳香族炭化水素であり、好ましくは、メチル基、エチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などが挙げられる。式中 R₃ は、炭素数1ないし6のアルキル基、炭素数1ないし6のアルコキシ基、又は、

ジオン-2-(0-アセチル)オキシム、1-フェニル-1,2-ヘキサジオン-2-(0-n-ヘプタニル)オキシム、1-フェニル-1,2-ヘキサジオン-2-(0-エトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-1,2-ヘキサジオン-2-(0-n-ヘキシルオキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-1,2-ヘキサジオン-2-(0-ベンゾイル)オキシム、1,2-ジフェニル-1,2-エタンジオン-1-(0-アセチル)オキシム、1,2-ジフェニル-1,2-エタンジオン-1-(0-エトキシカルボニル)オキシム、1,2-ジフェニル-1,2-エタンジオン-1-(0-ベンゾイル)オキシムなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらのオキシム化合物については、例えば特願昭59-238545号に記載されている。

本発明組成物において、(1)成分として用いる第二級アミノ基又は第三級アミノ基が結合している芳香族に直接ケトン性の $>\text{C}=\text{O}$ が結合していない芳香族第二級又は第三級アミン化合物は、下記

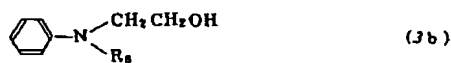
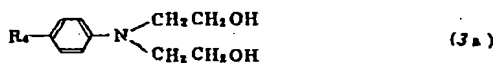
炭素数6ないし10の芳香族炭化水素であり、好ましくは、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、フェニル基などが挙げられる。オキシム化合物の例としては、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(0-アセチル)オキシム、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(0-プロピオニル)オキシム、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(0-メトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(0-エトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(0-ベンゾイル)オキシム、1-フェニル-1,2-ブタンジオン-2-(0-アセチル)オキシム、1-フェニル-1,2-ブタンジオン-2-(0-プロピニル)オキシム、1-フェニル-1,2-ブタンジオン-2-(0-メトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-1,2-ブタンジオン-2-(0-エトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-1,2-ブタンジオン-2-(0-ベンゾイル)オキシム、1-フェニル-1,2-ヘキサ-

一般式(3)で表わされる化合物であり、

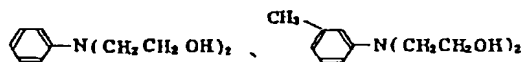


[式中 R₄、R₅ は、水素原子、脂肪族基又は水酸基のうちのいずれかを、R₆、R₇ は、水素原子、脂肪族基、芳香族基から成る基であり、R₆、R₇ の少なくとも一方は水素原子ではない基を示す]

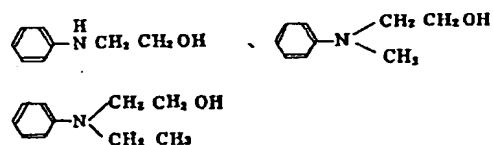
さらに詳しくは、例えば、



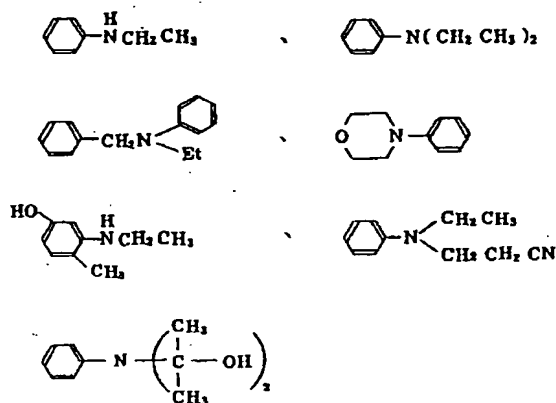
で表わされ、(3a)の例としては、



(3b) の例としては、



又 (3) のその他の例としては、



等が挙げられる。

又、本発明の組成物に一般の増感剤を添加することとできる。この増感剤は添加することにより

れるものではない。

又、本発明の組成物には、その他の一般に用いられている光重合開始剤も使用することができる。

本発明の組成物には、必要に応じて炭素-炭素二重結合を有する化合物を添加することとできる。この炭素-炭素二重結合を有する化合物は添加することにより光重合反応を容易にするような化合物であつて、このようなものとしては、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、N-ビニル-2-ピロリドン、カルビトールアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、イソボルニルアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、テトラエ

該組成物の光感度を向上させ得るものであり、例えば、ミヒラズケトン、4,4'-ビス-(ジエチルアミノ)-ベンゾフェノン、2,3-ビス-(4'-ジエチルアミノベンザル)-シクロペンタノン、2,6-ビス-(4'-ジエチルアミノベンザル)-シクロヘキサノン、2,6-ビス-(4'-ジメチルアミノベンザル)-4-メチル-シクロヘキサノン、2,6-ビス-(4'-ジエチルアミノベンザル)-4-メチル-シクロヘキサノン、4,4'-ビス-(ジメチルアミノ)-カルコン、4,4'-ビス-(ジエチルアミノ)-カルコン、p-ジメチルアミノシンナミリデンインダノン、p-ジメチルアミノベンジリデンインダノン、2-(p-ジメチルアミノフェニルビニレン)-ベンゾチアゾール、2-(p-ジメチルアミノフェニルビニレン)-イソナフトチアゾール、1,3-ビス-(4'-ジメチルアミノベンザル)-アセトン、1,3-ビス-(4'-ジエチルアミノベンザル)-アセトン、3,3'-カルボニル-ビス-(7-ジエチルアミノクマリン)などが挙げられるが、これらに限定さ

チレングリコールジアクリレート、ノナエチレングリコールジアクリレート、メチレンビスアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド及び、上記のアクリレート又はアクリルアミドをメタクリレート又はメタクリルアミドに変えたもの等が挙げられ、これらの中で好ましいものは、2つ以上の炭素-炭素二重結合を有する化合物である。

さらに本発明組成物にメルカプタン化合物を添加することにより、光感度をさらに向上させることができる。メルカプタン化合物の例としては、例えば、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、1-フェニル-5-メルカプト-1H-テトラゾール、2-メルカプトチアゾリン、2-メルカプト-4-フェニルチアゾール、2-アミノ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、2-メルカプトイミダゾール、2-メルカプト-5-メチル-1,3,4-チアジアゾール、5-メルカプト-1-メチル-1H-テトラゾール、2,4,6-トリメルカプト-1,3,5-トリアジン、2-ジブチルアミノ-4,6-ジ

メルカプト- α -トリアジン、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール、5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、1-エチル-5-メルカプト-1,2,3,4-テトラゾール、2-メルカプト-6-ニトロチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、4-フェニル-2-メルカプトチアゾール、メルカプトビリジン、2-メルカプトキノリン、1-メチル-2-メルカプトイミダゾール、2-メルカプト- β -ナフトチアゾールなどが挙げられる。

又、さらに本発明組成物には、必要に応じて官能性ジアルコキシシラン化合物を添加又は、基材にプレコートして用いることができる。このジアルコキシシラン化合物は、本発明組成物の耐熱性高分子膜と基材であるSi及び無機絶縁膜との界面の接着性を向上するような化合物であつて、これらの例としては、例えば、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- β -(アミノエチル) γ -アミノプロピルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -

ではない。

本発明における(4)成分のオキシム化合物の含有割合については、特に制限はないが、好ましくは(4)成分の重合体に対し0.1~20重量%、さらに好ましくは、1~15重量%の範囲で含有させることが望ましい。又、本発明における(4)成分のアミン化合物の含有割合については、(4)成分の重合体に対し0.1~20重量%、さらに好ましくは、0.5~7重量%の範囲で含有させることが望ましい。前記増感剤は、(4)成分の重合体に対し0.01~10重量%、好ましくは0.1~5重量%の範囲で用いられ、炭素-炭素二重結合を有する化合物の添加量は、(4)成分の重合体に対して20重量%以下が望ましい。メルカプタン化合物の添加量は、好ましくは(4)成分の重合体に対して、10重量%以下が望ましく、さらに好ましくは、5重量%以下である。又、前記官能性ジアルコキシシラン化合物を添加して用いる場合、その添加量は、(4)成分の重合体に対して0.05~10重量%、好ましくは0.1~4重量%である。

メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、ジメトキシ-3-メルカプトプロピルメチルシラン、3-メタクリロキシプロピルジメトキシメチルシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ジメトキシメチル-3-ビペリジノプロピルシラン、ジエトキシ-3-グリシドキシプロピルメチルシラン、N-(3-ジエトキシメチルシリルプロピル)スクシンイミド等が挙げられる。これらジアルコキシシラン化合物の使用方法及び効果については、例えば、特願昭60-38242号に詳しく記載されている。又、本発明組成物の溶液の保存安定性を向上させるために、重合禁止剤を添加することもある。この重合禁止剤としては、例えば、ハイドロキノン、N-ニトロソフェニルアミン、p-tert-ブチルカテコール、フェノチアジン、N-フェニルナフチルアミン、エチレンジアミン四酢酸、1,2-シクロヘキサジアミン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、2,6-ジ-tert-ブチル-p-メチルフェノール等が挙げられるが、これらに限定されるもの

又、前記重合禁止剤は、(4)成分の重合体に対して5重量%以下、好ましくは、0.5重量%以下添加して用いられる。

本発明組成物において(4)成分として用いる重合体は、例えば、一般式



で示される化合物と、一般式



で示される化合物とを重合又は重付加することにより得られる。前記一般式(4)における Z_1 の例としては、-COOH(4₁)、-COCl(4₂)、-NCO(4₃)、-NH₂(4₄)、-OH(4₅)があり、それぞれに対応する一般式(4)の略号を()内に示す。又、一般式(5)における Z_2 の例としては、-COCl(5₁)、-COOH(5₂)、-NCO(5₃)、-NH₂(5₄)があり、それぞれに対応する一般式(5)の略号を()内に示す。なお、X、R、Y及びWは前記と同じ意味をもつ。

前記の一般式(4)で示される化合物と一般式(5)で

示される化合物との重合又は重付加反応により
 $-Z_1$ と Z_2- とが反応して結合鎖 Z が形成される。
 この際の Z_1 と Z_2 との好ましい組み合わせ、生成す
 る Z の種類及び得られた重合体を加熱処理した時
 に生成する環構造名をまとめて第1表に示す。

第1表

番号	Z_1	Z_2	Z	* / 環構造
/	H_1	H_2	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-NH- \end{array}$	IM
/'	H_1	N_1	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-NH- \end{array}$	IM
2	H_1	N_2	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-NH- \end{array}$	IM
3	H_1	N_2	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-NH- \end{array}$	
4	H_1	N_1	$\begin{array}{c} O \\ \\ -NH-C-NH- \end{array}$	QD
5	H_1	N_1	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-NH- \end{array}$	
6	H_1	N_2	$\begin{array}{c} O \\ \\ -O-C-NH- \end{array}$	OD

〔注〕 * / 環構造

IM: イミド環

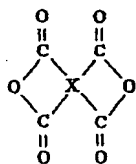
QD: キナゾリンジオン環

OD: オキサジンジオン環

で示されるエポキシ化合物と反応させることにより、該重合体が得られる。

なお、これらの反応は、例えば、特開昭56-32524号公報、特願昭59-49339号に記載されている。

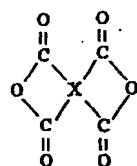
前記の一般式(II)で示される化合物は、例えば、一般式(III)



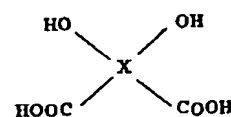
(III)

で示される炭酸無水物を R^*OH (R^* は前記と同じ意味をもつ) で開環させて得られる。該炭酸無水物(III)としては、例えば、無水ピロメリット酸、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテ

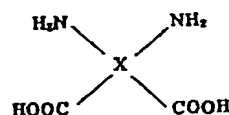
(4) 成分の重合体は、次に示す方法によつても製造することができる。すなわち、一般式



(II5)



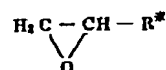
(II7)



(II8)

〔式中のXは前記と同じ意味をもつ〕

で示される化合物を前記一般式(II5)又は(II8)で示される化合物と反応させて得られた生成物のカルボキシル基を、一般式



(IV)

〔式中のR*は前記と同じ意味をもつ〕

トラカルボン炭酸無水物、チオフェン-2,3,4,5-テトラカルボン炭酸無水物、2,2'-ビス-(3,4-ビスカルボキシフェニル)プロパン炭酸無水物等が挙げられ、アルコール R^*OH としては、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、アリルアルコール及びエチレングリコールモノアリルエーテル等が挙げられる。

これらの炭酸無水物(III)をアルコール R^*OH と反応させるに際して、ピリジン、ジメチルアミノピリジン等を添加することにより反応が加速される。前記の第1表における番号/及び/'の組み合わせは好ましい実施態様の/例であり、この組み合わせで用いられる一般式(IV)で示されるジアミンとしては、例えば、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノビフェニル、2,4'-ジアミノトルエン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、フェニルイソチアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタ

ン、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、1,5-ジアミノナフタレン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、o-トルイジンスルホン、2,2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン、ビス(4-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノフェノキシフェニル)スルフィド、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、9,9-ビス(4-アミノフェニル)アントラセン-(10)、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジ-(3-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノベンズアニリド、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-[1,3-フェニレンビス(ノ-メチルエチリデン)]、4,4'-[1,4-フェニレンビス(ノ-メチルエチリデン)]、4,4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ビス(m-トルイジン)、

ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジグライム、酢酸イソブチル、シクロペンタノンなど沸点が高すぎないものが望ましい。さらに、アルコール、芳香族炭化水素、エーテル、ケトン、エステルなどの溶媒を成分を析出させない範囲で加えることもできる。基体上に塗布する方法としては、前記のようにして得られた溶液を、フィルターでろ過した後、例えばスピンコーター、バーコーター、ブレードコーター、スクリーン印刷法などで基体に塗布する方法、基体を該溶液に浸漬する方法、該溶液を基体に噴霧する方法などを用いることができる。

基体としては、例えば金属ガラス、シリコン半導体、金属酸化物絶縁体、窒化ケイ素などの耐熱材料が好ましく、又、加熱処理しない場合は、鋼張ガラスエポキシ積層板などの材料を用いることができる。

次に、このようにして得られた塗膜を風乾、加熱乾燥、真空乾燥などを組み合わせて乾燥したのち、通常フォトリソを通して露光を行なう。こ

4,4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ビス(m-トルイジン)等が挙げられる。

この組み合わせのうち、一般式 (III) で示される化合物と一般式 (IV) で示される化合物との反応は、カルボジイミド型脱水縮合剤、例えば、ジシクロヘキシルカルボジイミドを用いて行なうことができる。

又、前記一般式 (III) で示される化合物は、一般式 (IV) で示される半エステルに塩化チオニルや五塩化リンなどを反応させることにより得ることができる。

これらの反応の方法については、例えば、特願昭59-193737号、特願昭60-9918号、特願昭59-238545号等に詳しく記載されている。

本発明組成物は、該組成物中のすべての成分を溶解しうる溶媒に溶解して所定の基体上に塗布して用いる。この際、基体との密着性を高めるために、前記ジアルコキシラン化合物を基体にプレコートして用いることもできる。

前記溶媒としては極性溶媒が好ましく、例えば

の際、用いる活性光線としては、例えば紫外線、X線、電子線などが挙げられ、これらの中で紫外線が好ましく、その光源としては、例えば低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ハロゲンランプなどが挙げられる。これらの光源の中で超高圧水銀灯が好適である。又、露光は窒素雰囲気下で行なうことが好ましい。

このようにして露光したのち、未照射部を除去すべく、浸漬法やスプレー法などを用いて現像を行なう。この際用いる現像液としては、未露光膜を適当な時間内に完全に溶解除去しうるようなものが好ましく、例えばN-メチルピロリドン、N-アセチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリクトリアミド、N-ベンジル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトンなどの非プロトン性極性溶媒を単独で用いてもよいし、あるいはこれらに第2成分として、例えばエタノール、イソプロパノールなどのアルコール、トルエン、キシレンなどの芳香

族炭化水素化合物、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン、酢酸エチル、プロピオン酸メチルなどエステル、テトラヒドロフラン、ジオキサンのようなエーテルなどの溶媒を混合して用いてもよい。さらに、現像直後に前記第2成分として示したような溶媒でリンスすることが好ましい。

このようにして得られた面像は乾燥後、150～450℃の温度範囲で加熱することにより、イミド環、イソインドロキナゾリンジオン環、オキサジンジオン環、キナゾリンジオン環などを有する耐熱性高分子化合物に変換される。

〔発明の効果〕

本発明組成物は、従来の先行技術で開示されている組成物に比べて多くの利点を有している。この利点としては、まず、高い光感度が達成されたことが挙げられ、又、フォトレジストの特性として重要視されているリソグラフィ特性も著しく改良されたことが挙げられる。これらの結果として本発明組成物は、低露光量で高解像度を示すと

いうフォトレジストとして理想的な特性を有していることが分る。さらに該組成物は、長期の放置安定性を有し、塗膜乾燥時における好ましからざるゲル化及びクラックの発生もないという利点がある。

本発明組成物は、半導体素子用の層間絶縁膜や表面保護膜などに用いられ、前記の特性を反映してプロセスがより短縮され、かつ微細加工が容易となり、その上、より平坦な層を形成しうるなどの特徴を発揮する。

〔実施例〕

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によつて何ら限定されるものではない。なお、実施例に用いたポリマー、オキシム化合物、アミン化合物、増感剤、炭素-炭素二重結合を有する化合物(モノマー)、メルカプタン化合物、官能性ジアルコキシシラン化合物、重合禁止剤の名称等を表1に示す。

表1 化合物一覧表

(1) ポリマー

略号	原 料			* 粘度
	アルコール	無 水 酸	ア ミ ン	
P-1	2-ヒドロキシエチル メタクリレート	ピロメリト酸二無水物 (PMDA)	4,4'-ジアミノジフェニルエーテル	15
P-2	"	ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(BTDA)	"	14
P-3	"	PMDA 50mol% BTDA 50mol%	"	15
P-4	"	PMDA 30mol% BTDA 70mol%	"	27
P-5	2-ヒドロキシプロピル メタクリレート	PMDA 50mol% BTDA 50mol%	"	23

* NMP / 溶液で測定した Viscosity Number (23℃)

(2) オキシム化合物

略号	名 称
X-1	1-フェニル-1,2-ブタンジオン-2- (o-メトキシカルボニル)オキシム
X-2	1-フェニル-プロパンジオン-2- (o-エトキシカルボニル)オキシム
X-3	1-フェニル-プロパンジオン-2- (o-ベンゾイル)オキシム
X-4	1,2-ジフェニル-エタンジオン-1- (o-ベンゾイル)オキシム

(3) アミン化合物

略号	名 称
A-1	N-フェニルジエタノールアミン
A-2	N-p-トリル-ジエタノールアミン
A-3	N-フェニルエタノールアミン
A-4	N-(3-メチルフェニル)ジエタノールアミン

(4) 増感剤

略号	名 称
S-1	ミヒラーズケトン
S-2	4,4'-ビス-(ジエチルアミノ)-ベンゾフェノン
S-3	1,3-ビス-(4'-ジメチルアミノベンザル)アセトン

(5) モノマー

略号	名 称
M-1	トリメチロールプロパントリアクリレート
M-2	テトラエチレングリコールジアクリレート
M-3	メチレンビスアクリルアミド

(6)メルカプタン化合物

略号	名 称
T-1	2-メルカプトベンズイミダゾール
T-2	1-フェニル-5-メルカプト-1H-チトラゾール
T-3	2-メルカプトベンズチアゾール

(7) 官能性ジアルコキシシラン化合物

略号	名 称
D-1	3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン
D-2	3-メタクリロキシプロピルジメトキシメチルシラン
D-3	ジエチン-3-グリッドキシプロピルメチルシラン

(8) 重合禁止剤

略号	名 称
Z-1	N-ニトロソジフェニルアミン
Z-2	p-tert-ブチルカテコール

実施例 1～9

表2に示したポリマー100重量部に対し、添加剤を同表に示した重量部加え、233重量部のN-

メチルピロリドンに溶解した。この溶液を、シリコンウエハー上にスピンコート(2000rpm×20秒)し、70℃で空気中で30分間乾燥して均一な塗膜を得た。次に窒素雰囲気下でグレースケール(Kodak Photographic Step Tablet No.2)を通して、超高压水銀灯(8mW/cm²)で5分間露光した。このウエハーを23℃で30分間放置した後、スプレー式現像機を用い、 γ -ブチロラクトンとキシレンの等量混合液で現像し、キシレンでリンスして乾燥した。グレースケールの各ステップの硬化状態より感度を段数として求めた。(段数が高いほど感度が高いことを示し、段数が1段上がると、その露光量が $\sqrt{2}$ だけ低いことを意味する。)

得られた結果を同表に示す。

比較例 1～4

実施例1～9と同様にして表3の組成物について実験を行ない、同表に示した結果を得た。

表 2

実施例	ポリマー	オキシム 化合物	アミン 化合物	増感剤	モノマー	メルカプタ ン化合物	シラン 化合物	重 合 禁止剤	塗布膜 厚 (μ)	ステップ 感 度
1	P-1	X-1 8	A-1 2.5	-	-	-	-	-	5	6
2	P-2	X-2 10	A-1 2	-	-	-	-	-	5	6
3	P-3	X-2 6	A-1 4	-	M-1 5	T-2 2	D-1 3	-	5	8
4	P-4	X-2 6	A-2 2	S-2 2	M-2 5	T-2 2	D-2 2	Z-1 0.1	7	11
5	P-5	X-3 4	A-2 1.5	S-3 2	M-2 5	T-3 1.5	D-2 2	Z-2 0.1	6	11
6	P-2	X-4 8	A-3 3	S-1 2	M-3 4	T-3 2.5	D-3 1.5	-	5	9
7	P-3	X-1 6	A-4 2	S-2 3	M-1 6	T-1 3	-	-	5	9
8	P-4	X-2 4	A-1 3	S-2 4	M-2 4	T-2 2.5	D-1 1	Z-1 0.1	7	11
9	P-5	X-3 10	A-2 1.5	S-3 4	-	T-3 3	D-3 1.5	Z-2 0.1	6	11

表 3

比較例	ポリマー	オキシム 化合物	アミン 化合物	増感剤	モノマー	メルカプタ ン化合物	シラン 化合物	重 合 禁止剤	塗布膜 厚 (μ)	ステップ 感 度
1	P-2	-	-	S-1 2	M-3 4	T-3 2.5	D-3 1.5	-	5	3
2	P-3	-	-	S-2 3	M-1 6	T-1 3	-	-	5	4
3	P-4	-	-	S-2 4	M-2 4	T-2 2.5	D-1 1	Z-1 0.1	7	4
4	P-5	-	-	S-3 4	-	T-3 3	D-3 1.5	Z-2 0.1	6	1

比較例 5

ジアミノジフェニルエーテル 68g を N-メチル-2-ピロリドン 600g 溶解し、アミン溶液を調合した。ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 108g を加えて分散し、次いで 50℃ で 3 時間反応させることにより、30℃ で 20 ポイズのポリマー溶液 (A) を得た。溶液 (A) 40g とジエチルアミノエチルメタクリレート 5.6g を混合し、次いで N-フェニルジエタノールアミン 0.6g を、N-メチルピロリドン 45g に溶解した溶液を混合、ろ過した。得られた溶液をスピナーでシリコンウエハー上に回転塗布し、次いで 80℃ で 1 時間乾燥して 5μ の塗膜を得た。この塗膜上にグレースケールを置き、超高压水銀灯 (8mW/cm²) で 5 分間露光した。このウエハーを 23℃、湿度 65% RH 下で 1 時間放置した後、ジメチルアセトアミド (5 部) とメタノール (2 部) の混合溶液で現像し、次いでリンス液 (イソプロパノール) で洗浄したが、硬化部分にクラックを生じた。このパターンを 350℃、30 分間熱処理しても、このク

ラックは消えなかつた。

特許出願人 旭化成工業株式会社
代理人 弁理士 星 野 透

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.